

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007743958

WPI Acc No: 1989-009070/198902

XRAM Acc No: C89-004204

XRPX Acc No: N89-006941

Prod'n. of toners for electrophotography - by dispersing carbon black in liq. monomer in presence of peroxide polymerisation initiator, adding azo-bisnitrile and polymerising

Patent Assignee: BANDO CHEM IND LTD (BAND)

Inventor: MIKI T; YAMASHIRO J

Number of Countries: 008 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 297839	A	19890104	EP 88305888	A	19880629	198902	B
JP 1004755	A	19890109	JP 87161540	A	19870629	198907	
JP 1035457	A	19890206	JP 87191269	A	19870730	198911	
JP 1244471	A	19890928	JP 8872871	A	19880325	198945	
JP 1257858	A	19891013	JP 8886133	A	19880406	198947	
US 4904560	A	19900227	US 88212651	A	19880628	199015	
JP 90057303	B	19901204	JP 87191269	A	19870730	199101	
JP 92038348	B	19920624	JP 87161540	A	19870629	199229	
JP 92051822	B	19920820	JP 8872871	A	19880325	199238	
CA 1313968	C	19930302	CA 570558	A	19880628	199314	
EP 297839	B1	19950405	EP 88305888	A	19880629	199518	
DE 3853496	G	19950511	DE 3853496	A	19880629	199524	
			EP 88305888	A	19880629		

Priority Applications (No Type Date): JP 8886133 A 19880406; JP 87161540 A 19870629; JP 87191269 A 19870730; JP 8872871 A 19880325

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; A3...9014; EP 246814; JP 62266555; No-SR.Pub; US 4401742.

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 297839	A	E	18		

Designated States (Regional): BE DE FR GB

JP 92038348 B 8 G03G-009/087 Based on patent JP 1004755

JP 92051822 B G03G-009/087 Based on patent JP 1244471

EP 297839 B1 E 22 G03G-009/08

Designated States (Regional): BE DE FR GB

DE 3853496 G G03G-009/08 Based on patent EP 297839

CA 1313968 C G03G-009/08

Abstract (Basic): EP 297839 A

Toners for use in electrophotography are prep'd. by stirring a mixt. of a radical polymerisable liq. monomer (I) and carbon black in the presence of a peroxide polymerisation initiator, to disperse the carbon black uniformly and minutely in the (I); adding an azobisnitrile polymerisation initiator to the monomer compsn.; suspension polymerising the monomer in an aq. medium; and recovering and drying the resulting spherical polymer particles.

USE/ADVANTAGE - The process allows carbon black to be uniformly and finely dispersed in the monomer without using complex equipment, and provides a monomer compsn. which can be polymerised rapidly in aq. suspension without inhibition of polymerisation by the carbon black, thus giving rise to reduced agglomeration and forming spherical toner particles which give high density images free from fogging and with reduced tendency to offset onto the fuser roll.

0/4

Abstract (Equivalent): EP 297839 B

A process for producing toner particles for use in electrophotography which comprises stirring a mixt. of a radical polymerisable liq. monomer and carbon black in the presence of a peroxide polymerisation initiator, thereby to disperse the carbon black uniformly and minutely in the monomer, adding an azobis-nitrile polymerisation initiator to the resulting monomer compsn., suspension polymerising the monomer in an aq. medium, and recovering and drying the resultant spherical polymer particles.

Dwg.0/4

Abstract (Equivalent): US 4904560 A

A process for producing toners for use in electrophotography comprises: stirring a mixt. of a radical polymerisable liq. monomer and carbon black in the presence of a peroxide polymerisation initiator, to disperse the carbon black uniformly and minutely in the monomer; adding an azobisnitrile polymerisation initiator to the resulting monomer compn; suspension polymerising the monomer in an aq. medium; and recovering and drying the resultant spherical polymer particles.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-35457

⑬ Int. Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

3 8 1
3 4 4

厅内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 静電潜像現像用トナーの製造方法

⑯ 特願 昭62-191269

⑯ 出願 昭62(1987)7月30日

⑰ 発明者 山城 二郎 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学
株式会社内⑰ 発明者 三木 隆司 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学
株式会社内

⑰ 出願人 バンドー化学株式会社 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

⑰ 代理人 弁理士 牧野 逸郎

明細書

1. 発明の名称

静電潜像現像用トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ラジカル重合性单量体とカーボンプラックとをバーオキサイド系重合開始剤の存在下に混拌して、上記单量体中にカーボンプラックを微細且つ一様に分散させる工程、
 (b) 上記ラジカル重合性单量体と粉末状帶電抑制剤とをこの单量体に溶解させた分散剤の存在下に混拌して、上記单量体中に帶電抑制剤を微細且つ一様に分散させる工程、
 (c) 上記ラジカル重合性单量体にアゾビス系重合開始剤を加えた後、水相に懸濁させて、上記单量体を重合させる工程、及び
 (d) 得られた球状重合体を分離し、乾燥する工程
 を有することを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

(2) バーオキサイド系重合開始剤がラクリルバ-

オキサイドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

(3) バーオキサイド系重合開始剤がベンゾイルバーオキサイドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

(4) アゾビス系重合開始剤がアゾビスジメチルバレノニトリルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

2. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、静電潜像現像用トナーの製造方法に関するもので、詳しくは、荷電特性が安定であつて、耐久性にすぐれ、しかも、かぶりの発生がなく、また、すぐれた定着性を有する静電潜像現像用トナーの製造方法に関するもの。

従来の技術

従来、電子写真複写のための静電潜像の現像剤、

即ち、トナーは、一般に、溶融させた熱可塑性樹脂にカーボンプラック等の着色剤、トナーに所要の摩擦帶電性を付与するための導電剤、耐オフセット性を付与するためのワックス等を混練、分散させ、冷却した後、所要の粒径にまで微粉砕し、分級することによつて、製造されている。しかし、この方法によるときは、上記したように、着色剤等を含む樹脂混練物が容易に粉砕されるように脆いことが必要であるが、反面、過度に粉砕されやすい樹脂を用いるときは、得られたトナーが匣等内で微粉化して、匣内汚染や画像のかぶり等を生じる。他方、溶融しやすい樹脂を用いるときは、感光体の表面でフィルミングが発生したり、或いはトナー粒子が相互に触着して、流动性が低下する。

更に、それぞれのトナー粒子が一様な導電特性を有し、高品質の複写画像を形成し得るためには、それぞれのトナー粒子に着色剤や導電剤が均一微細に分散されていることが重要である。しかし、上記した従来の粉砕法によるときは、着色剤

や導電剤が広い粒度分布を有するうえに、不均一に分散される。

このように、従来の所調粉砕法によるトナーは、種々の欠点を有するために、近年、着色剤を含む重合性単量体を懸濁重合又は乳化重合して、直接にトナーを製造する方法が種々提唱されている。

しかし、例えば、着色剤としてカーボンプラックを用いる場合、よく知られているように、カーボンプラックは、ラジカル重合性単量体の重合を禁止する作用を有している。特に、カーボンプラックの重合禁止効果は、重合開始剤としてバーオキサイドを用いるときに顕著である。即ち、カーボンプラックの存在下では、ラジカル重合性単量体は、通常、その重合率が低く、従つて、得られる重合体は、容易に凝集するので、トナーとして用いることは困難である。他方、単量体の重合率を高めるために、多量の重合開始剤を用いるときは、得られる重合体の分子量が低く、トナーとしては、耐オフセット性に劣る。

そこで、例えば、特開昭53-17735号公

開には、カーボンプラックを予め水中でシランカッティング剤にて被覆し、これをバーオキサイド系重合開始剤の存在下でラジカル重合性単量体中に分散させた後、このカーボンプラックを含む単量体の油相を水中に分散させ、懸濁重合して、トナーを製造する方法が提唱されている。

この方法によれば、カーボンプラックは、シランカッティング剤にてその表面が被覆されているので、カーボンプラックによる重合禁止は免れる。しかし、カーボンプラックは、本来、疏水性であるので、この方法においては、シランカッティング剤を含む水溶液中のカーボンプラックの処理と、その後の乾燥は、煩瑣な工程であつて、しかも、かかる製造工程数の増大によつて、製造費用も高くならざるを得ない。

他方、重合性単量体の懸濁重合によるトナーの製造において、重合性単量体中にカーボンプラックを微細に且つ一様に分散させることも、高品質のトナーを製造するために、極めて重要である。即ち、単量体中へのカーボンプラックの分散が一

様でないときは、このカーボンプラックを含む単量体油相を水中に微細な粒子状に懸濁させたときに、これら粒子間ににおいてカーボンプラックの含量が異なり、導電性が異なることとなつて、例えば、複写画像にかぶりを生じ、或いは導電率の高い複写画像を得ることができない。

カーボンプラックを重合性単量体中に分散させるために、例えば、特開昭56-116044号公開には、単量体をカーボンプラックの存在下に加熱し、カーボンプラックにグラフト重合させ、かかるグラフト化カーボンプラックを用いることが記載されている。この方法によれば、カーボンプラックに単量体へのすぐれた分散性を付与することができるが、しかし、単量体のカーボンプラックへのグラフト重合には、高温での長時間の反応を必要とし、トナーの工業製造上、不利である。更に、その後の重合性単量体の重合において、カーボンプラックによる重合禁止作用を防止することができない。特に、この重合禁止作用は、重合開始剤としてバーオキサイド系開始剤を用いると

特開昭64-35457(3)

きに類似である。

特定の物性を有するカーボンプラックをアソビス系重合開始剤の存在下に単量体中に分散させる方法も、例えば、特開昭57-181553号公報や特開昭61-12353号公報に記載されている。しかし、この方法は、用いるカーボンプラックが制限されるので、同時に、トナーの工業製造上、不利であるほか、カーボンプラックの単量体中への分散も必ずしも満足できるものではない。

以上のように、カーボンプラックを重合性単量体中に微細且つ一様に分散させることは、従来、知られている方法によれば、容易ではなく、或いはそのために非常に面倒な手段によっている。

また、帯電制御剤に関しては、例えば、特開昭60-192958号公報に、特に、ラジカル重合性単量体中への分散性にすぐれるニグロシン系染料を用いる方法が提案されているが、一般性に乏しい。

発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、重合性単量体の懸濁重合による

従来のトナーの製造における上記した種々の問題を解決するために慎重研究した結果、バーオキサイド系重合開始剤の存在下にカーボンプラックを重合性単量体中に分散させ、次いで、このカーボンプラックを含む単量体に、更にこの単量体中に溶解性を有する分散剤の存在下に帯電制御剤を単量体中に分散させ、この後、このカーボンプラックと帯電制御剤とを含む単量体油相を水中に懸濁させ、新たにアソビス系重合開始剤を用いて、単量体を懸濁重合させることによって、カーボンプラックと帯電制御剤とが均一微細に分散されていると共に、均一な粒子径を有する高分子量の重合体粒子を高重合率にて得ることができることを見出しており、本発明に至つたものである。

問題点を解決するための手段

本発明による静電潜像現像用トナーの製造方法は、

- (a) ラジカル重合性単量体とカーボンプラックとをバーオキサイド系重合開始剤の存在下に懸濁して、上記単量体中にカーボンプラックを微細

且つ一様に分散させる工程、

- (b) 上記ラジカル重合性単量体と粉末状帯電制御剤とをこの単量体に溶解させた分散剤の存在下に懸濁して、上記単量体中に帯電制御剤を微細且つ一様に分散させる工程、
- (c) 上記ラジカル重合性単量体にアソビス系重合開始剤を加えた後、水相に懸濁させて、上記単量体を重合させる工程、及び
- (d) 得られた球状重合体を分散し、乾燥する工程を有することを特徴とする。

本発明において、ラジカル重合性単量体は、特に限定されるものではなく、一般に、従来の重合法によるトナーの製造において用いられている任意の単量体を用いることができる。このような単量体として、例えば、ステレン、 α -メチルステレン、 m -メチルステレン、 p -メチルステレン、 α -クロロステレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ローオクチル、

アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸エニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ローブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ローオクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸エニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン等を挙げることができる。

しかし、本発明においては、これら単量体のなかでも、特に、ステレンや、ステレンとアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとの混合物が好ましく用いられる。

更に、本発明においては、トナーの定着性や耐

オフセット性を高めるために、ラジカル重合性单量体は、多官能性单量体を少量含有していてよい。かかる多官能性单量体として、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等を挙げることができる。このような多官能性单量体は、余りに多く用いるときは、得られる重合粒子が加熱接触し難くなり、トナーとしての定着性に劣ることとなるので、通常、ラジカル重合性单量体の約1重量%以下の範囲で用いられる。

本発明においては、バーオキサイド系重合開始剤として、例えば、ベンジルバーオキサイド、ラクリルバーオキサイド、2-クロロベンジルバーオキサイド、2-メトキシベンジルバーオキサイド等が用いられるが、特に、ラクリルバーオキサイドが好ましく用いられる。

本発明の方針によれば、上記したようなラジカル重合性单量体とカーボンプラックとをかかるバーオキサイド系重合開始剤の存在下に、通常、数時間搅拌することによつて、カーボンプラックを

サブミクロン以下の粒径にて单量体中に一様に分散させることができる。この分散処理は、カーボンプラックの单量体中への分散速度を速めるために、50~80度の温度にて行なつてもよい。

本発明の方針においては、カーボンプラックは、ラジカル重合性单量体100重量部に対して、2~10重量部の範囲で用いられる。ここに、カーボンプラックは、従来より知られているカーボンプラックのいずれをも用いることができるが、特に、粒径が高く、且つ、比表面積が小さいカーボンプラックを用いるとき、これを少量のバーオキサイド系重合開始剤によつて液中に且つ一様に分散させることができるものみならず、後述するアソビス系重合開始剤を用いるラジカル重合性单量体の懸濁重合段階において、カーボンプラックが殆ど重合競止作用をもたない。

バーオキサイド系重合開始剤は、本発明の方針においては、カーボンプラック100重量部について、通常、10~50重量部、好ましくは10~40重量部の範囲で用いられる。カーボンプラ

ク100重量部について、バーオキサイド系重合開始剤量が10重量部よりも少ないとときは、单量体中にカーボンプラックを懸濁且つ一様に分散させることができます。他方、50重量部を超えるときは、重合開始剤の分解切片が得られるトナー中に残存する結果、トナーを加熱定着時に異臭を発生し、实用上、好ましくない。

カーボンプラックを单量体中に分散させるに際して、バーオキサイド系重合開始剤に代えて、例えば、アソビスブチロニトリルやアソビスジメルバレニトリル等のようなアソビス系重合開始剤を用いるときは、カーボンプラックを单量体中に懸濁且つ均一に分散させることができます。カーボンプラックは相互に凝集して、大部分が大きい粒子を形成したままで单量体中に分散される。更に、单量体が一部重合するために、カーボンプラックを含む单量体の粘度が上昇する。このような单量体の粘度の上昇は、水中に单量体の微小な油滴を形成させる際に、有害に作用する。

本発明の方針においては、バーオキサイド系重

合開始剤の存在下にカーボンプラックをラジカル重合性单量体中に分散させるに際して、单量体中にカーボンプラックと重合開始剤とを同時に加え、これをポールミル等を用いて、カーボンプラックを单量体中に分散させてもよいが、また、ポールミル等を用いて、カーボンプラックを予め单量体中に予備的に分散させた後、これにバーオキサイド系重合開始剤を溶解させ、攪拌してもよい。

次いで、本発明の方針によれば、上記ラジカル重合性单量体に所要の種々の電気調節剤と共に上記单量体に可溶性の分散剤を单量体に加えて、分散剤を单量体中に溶解させ、これを、例えば、ポールミル内にて、通常、50~200時間攪拌することによつて、電気調節剤を約0.5%以下、好ましくは、約0.3%程度の粒径にて、单量体中に一様に分散させることができる。この分散処理も、電気調節剤の单量体中への分散速度を速めるために、50~80度の温度にて行なつてもよい。

本発明において用い得る上記分散剤は、低分子

量物質であつても、高分子量物質であつてもよい。低分子量の分散剤としては、界面活性剤、シランカツプリング剤、チタンカツプリング剤、更には、イソシアネート基やエポキシ基を有するオリゴマーを挙げることができる。

より具体的には、界面活性剤として、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン塩合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロツクポリマー等のノニオン系界面活性剤、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤

を挙げることができる。

シランカツプリング剤としては、例えば、アクリロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーノルカブトプロピルトリメトキシシラン、アーアミノプロピルトリエトキシシラン、アーウレイドプロピルトリエトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン等を挙げることができる。また、反応性シランとしては、例えば、メルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メルフエニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等を挙げることができる。

チタンカツプリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネット、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェート）

チタネット、イソプロピルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネット、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスフアイト）チタネット、テトラ-2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスフアイトチタネット、ビス（ジオクチルバイロホスフェート）オキシアセテートチタネット、ビコ（ジオクチルバイロホスフェート）エチレンチタネット、イソプロピルトリオクタノイルチタネット、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネット、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネット、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネット、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネット、イソプロピルトリクミルフェニルチタネット、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスフアイト）チタネット等を挙げることができる。

また、高分子量の分散剤としては、官能基を有する種々の重合体や共重合体が好ましく、例えば、カルボキシル基、スルホン基、水酸基、ハロゲン

基、エポキシ基、シアノ基、ニトリル基、ブチアル基、エステル基、カルボニル基、アミノ基等を官能基として有する重合体や共重合体を挙げることができる。

より具体的には、上記重合体又は共重合体としては、例えば、ステレン-アクリル酸共重合体、ステレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、ステレン-メタクリル酸共重合体、ステレン-メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸グリシジル共重合体、塩化ビニル-酸酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酰酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルブチラ-

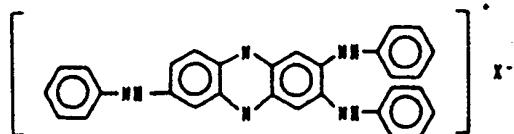
ル、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、部分スルホン化ポリスチレン等のビニル系(共)重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のゴム系重合体、ニトロセルロース、アセチルセルロース等の硝酸素系重合体、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂等の架橋性樹脂等を挙げることができる。これら重合体は、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

特に、本発明においては、分散剤は、用いる帯電制御剤と強い相互作用を有する官能基を有するものが好ましく用いられる。例えば、帯電制御剤として、負帯電性を付与する前記モノアゾ染料の金属錯塩のような電子受容性染料や、電子受容性の有機錯体を用いるとき、分散剤としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましく用いられる。

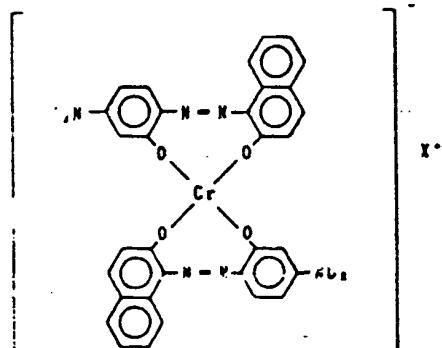
本発明においては、帯電制御剤は、正帯電性、

負帯電性いずれの帯電性を有するものでもよい。また、本発明によるトナーは、二成分系トナーは勿論、一成分系磁性トナー或いは成分系非磁性トナーであつてもよい。

正帯電性制御剤としては、例えば、下式



で示されるニグロシン系染料のような電子供与性染料、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、第4級アンモニウム塩、リンやタンゲステンの單体及び種々の化合物、モリブデン酸キレート顔料、フッ素系活性剤、疎水性シリカ等を挙げることができる。他方、負帯電性制御剤としては、例えば、



で示されるモノアゾ系染料の金属錯塩のような電子受容性染料、電子受容性の有機錯体、塩素化ポリエチレンのような塩素化ポリオレフィン、塩素化ポリエチル、鋼フタロシアニンのスルホニルアミン、オイルブラック、ナフテン酸金属塩、ステアリン酸亜鉛のような脂肪酸金属塩、樹脂酸石ケン等を挙げることができる。

しかし、上記帯電制御剤は、單に例示したものであつて、本発明は、用いる帯電制御剤において何ら制限されるものではない。かかる帯電制御剤

は、通常、用いるラジカル重合性单量体100重量部に対して、約0.1~10重量部、好ましくは約0.1~5重量部の範囲で用いられる。

帯電制御剤をラジカル重合性单量体中に分散させるに際して、前述した分散剤は、用いる帯電制御剤の粒子径によつて異なるが、通常、帯電制御剤100重量部について1~100重量部、好ましくは10~50重量部の範囲で用いられる。用いる分散剤の量が余りに多いときは、分散操作時の混合物の粘度が高くなり、帯電制御剤の微細化が困難となり、他方、余りに少ないと、帯電制御剤の分散に効果が乏しい。

この帯電制御剤の单量体中への分散においても、前述したカーボンブラックの場合と同様に、ポールミル等を用いて、帯電制御剤を予め单量体中に予備的に分散させた後、これに前記分散剤を溶解させ、攪拌してもよい。勿論、单量体中に分散剤と帯電制御剤とを同時に加え、これをポールミル等を用いて、攪拌混合してもよい。

磁性トナーの製造においては、磁性材料として

は、例えば、四三酸化鉄のようなフェライトやマグネットイトのような磁性酸化物や、或いは種々の磁性金属等が用いられる。これら磁性材料は、通常、単量体100重量部に対して30～300重量部、好ましくは30～100重量部の範囲にて用いられる。このような磁性材料は、ポールミル等の適宜の混合分散手段を用いて、予め単量体に分散させ、この後、本発明に従つて、単量体中にカーボンプラックと導電剤とを分散させるのが好ましい。

本発明の方法によれば、以上のようにして、必要に応じて、単量体中に磁性材料その他の添加剤を分散させ、次いで、単量体中にカーボンプラックと導電剤とを分散させた後、この分散液に、必要に応じて、付加的に所要の単量体を加えた後、重合開始剤として、改めてアゾビス系重合開始剤が添加される。このアゾビス系重合開始剤としては、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等が用いられるが、特に、油溶性であるアゾビスジメチルバレロニトリルが好

ましく用いられる。

ここに、アゾビス系重合開始剤を新たに加えることなしに、カーボンプラックと単量体とからなる油性分散液をホモジナイザー等によつて水中に最小な油滴として分散させ、加熱しても、単量体の重合は殆ど起らぬ。即ち、カーボンプラックを単量体中に分散させるに際して単量体に加えたバーオキサイド系重合開始剤は、カーボンプラックの分散処理の過程で殆どが分解するので、本発明においては、重合の段階で新たに重合開始剤を加える必要があり、しかも、ここに、新たに加える重合開始剤は、バーオキサイド重合開始剤ではなく、アゾビス系でなければならない。重合の段階で新たにバーオキサイド系重合開始剤を加えても、単量体は殆ど重合しないか、又は重合しても、得られる重合体は分子量が低く、耐オフセット性にすぐれるトナーを得ることができない。

上記アゾビス系重合開始剤の量は、本発明の方法においては、単量体100重量部に対して、1～10重量部、好ましくは、2～5重量部の範囲

である。アゾビス系重合開始剤の添加量が、単量体100重量部に対して1重量部よりも少ないとときは、単量体の重合速度が遅く、重合率100%にて重合させることが困難である。他方、アゾビス系重合開始剤の添加量が、単量体100重量部に対して10重量部よりも多いときは、得られる重合体の分子量が低く、トナーとしては、耐オフセット性に劣ることとなるので好ましくない。

次いで、本発明の方法によれば、カーボンプラック、単量体及びアゾビス系重合開始剤を含む油性混合物を水と混合し、これを例えホモジナイザー等によつて高速攪拌して、上記油性混合物の微滴を含む水性懸濁液を得る。

本発明においては、前記油性混合物と混合される水は、沈殿防止剤を含有していることが好ましい。かかる沈殿防止剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド共重合樹脂、アクリル酸の単独重合体、その共重合体、その塩等の水溶性高分子や、炭酸カルシウム、親水

性微粉末シリカ、第三リン酸カルシウム等の水不溶性無機塩等が好適に用いられる。更に、水相での重合を防止するために、水溶性無機塩類、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウム等を含有していてもよい。

このようにして得られた懸濁液は、40～95℃、好ましくは、50～90℃程度の温度で攪拌することによつて、ラジカル重合性単量体の重合が行なわれる。重合後、得られた重合体粒子を懸濁液から分離し、乾燥すれば、トナーを得ることができる。

本発明によるトナーは、微小で粒子径の均一な球状物として得ることができる、流動性にすぐれるので、そのままでも実用に供し得るが、しかし、疎水性シリカ等のような所謂流動性改良剤をトナーに更に配合してもよい。このような流動性改良剤は、通常、トナー100重量部に対して0.05～1重量部、好ましくは0.1～0.5重量部の範囲で配合される。

また、本発明によるトナーを二成分現像方式に

おいて用いる場合は、静電電子写真の技術分野においてよく知られている所謂キヤリアと呼ばれる物質を加え、二成分系現像剤として用いられる。この二成分系現像剤において、トナーの配合量は、2~20重量%、好みしくは5~10重量%の範囲である。キヤリアとしては、例えば、鉄粉、フェライト粉、樹脂と磁性材料との複合物からなる粉末、マグネタイト粉等が用いられる。また、所謂コーティング・キヤリアも用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。

発明の効果

以上のように、本発明によれば、バーオキサイド系重合開始剤の存在下でカーボンプラックをラジカル重合性单量体中に分散かつ均一に分散させ、更に、これに分散剤の存在下で静電制御剤を分散かつ均一に分散させ、この後、このようにしてカーボンプラックと静電制御剤とを分散させたラジカル重合性单量体にアゾビス系重合開始剤を新たに加え、このようにして得られた单量体を含む油相を水中に懸滴させ、懸滴重合することによつ

て、トナーを得る。

従つて、本発明によれば、先ず、カーボンプラックが单量体中で沈降しない状態、即ち、ミクロプラウン運動する状態まで安定して分散される。このようなカーボンプラックの粒径は、サブミクロン以下である。この後、ラジカル重合性单量体には静電制御剤が約0.5μm以下の粒子径を有するまで微細化されて均一に分散される。このように微細な静電制御剤は、单量体中で沈降することなく、所謂ミクロプラウン運動する状態である。

このように微細なカーボンプラックと静電制御剤とを分散させたラジカル重合性单量体は、これを含む油相を高速剪断下に水相に懸滴処理しても、その分散安定性が保持され、その結果、微細に分散された油相粒子のそれぞれに、均一微細にカーボンプラックと静電制御剤とが分散内包されている。

しかも、本発明によれば、このように微細に且つ一様にカーボンプラックと静電制御剤とが分散された重合性单量体をアゾビス系重合開始剤によ

つて懸滴重合させることによつて、单量体はカーボンプラックの重合禁止作用を殆ど受けることなく、重合するので、かくして、高重合率にて高分子量の重合体粒子を得ることができる。

実施例

以下にカーボンプラック及び静電制御剤のラジカル重合性单量体への分散及び二成分系非磁性トナーの製造の実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

ステレン50重量部にラクリルバーオキサイド2重量部とカーボンプラック（「ダイアプラック」#2350（三井化成工業製、揮発分8.5%、粒径2.0、粒径15μm）5重量部及びラクリルバーオキサイド2重量部を加え、ポールミルにて30分間混合して、カーボンプラックをステレン中に分散させた。次いで、得られた混合物をオートクレーブ内で70℃で1時間攪拌した。この分散処理の後は、单量体中において、カーボンプラッ

クの沈降は認められなかつた。

次に、このようにして得られた混合物に分散剤としてのエチレーン-酢酸ビニル共重合体（日本合成化学工業製ソアブレンCH）1重量部及び負荷電制御剤としての染料「スピロンプラックTRH」（保土谷化学工業製）2.5重量部を加え、ポールミルにて100時間混合して、上記静電制御剤をステレン中に分散させた。この分散処理の後は、静電制御剤は粒子径が約0.3μmであつて、单量体中で静電制御剤の沈降は認められなかつた。

この後、得られた混合物に、第1表に示す单量体組成となるように、ステレン40重量部、2-エチルヘキシルアクリレート10重量部及びジビニルベンゼン0.3重量部を新たに加え、更に、オフセット防止剤としてのポリプロピレンワックスをそれぞれ適量加えた。

次いで、このようにして得られた单量体油相を濃度1重量%のポリビニルアルコール（ケン化度8.8モル%）と0.1N濃度の塩化ナトリウム水溶液とを含む水溶液中に、油相/水相比率1.5/5.

0にてバイオミキサー（日本精機製）を用いて回転数15000rpsにて攪拌下に分散させた。

得られた分散液を高速攪拌下、70℃で5時間攪拌した後、更に、90℃で1時間攪拌して、単量体を重合させた。得られた重合体粒子を遠心分離し、繰り返して水洗した後、減圧下に乾燥して、本発明によるトナーを得た。

単量体の重合率、得られた重合体の帯電量、平均粒子径、及び複写性能（三洋電機製11022）を用いて、温度25℃、相対湿度35%の条件下で評価した複写性能（以下、複写性能の評価方法は同じである。）を第1表に示す。

実施例2

実施例1において、カーボンブラックとして、「ダイアブラック」#52（三菱化成工業製、揮発分0.8%、pH8.0、粒径27μm）を用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。

単量体の重合率、得られた重合体の帯電量、平均粒子径、及び複写性能を第1表に示す。

比較例1

第1表

単量体組成	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
単量体 スチレン	90	90	90	90
2-エチルヘキシルアクリレート	10	10	10	10
ジビニルベンゼン	0.3	0.3	0.3	0.3
カーボンブラック #2350	5	-	5	-
#52	-	5	-	5
帯電剤調剤	2.5	2.5	2.5	2.5
ポリプロビレンワックス	3	3	3	3
重合開始剤 ADMVN ¹⁾	3	3	3	3
重合率(%)	100	100	100	100
重合体の物性				
帯電量 ²⁾ (μC/g)	-20	-17.2	-7	-17.1
平均粒子径 (μm)	11.3	15.5	12.0	12.0
複写性能 ³⁾ かぶり	○	○	×	△
西像濃度 ⁴⁾	1.3	1.4	0.7	0.7
耐オフセット性	○	◎	○	○

(注) 1) アゾビスジメチルバレロニトリル

2) 6%トナー濃度、鉄粉キャリヤーと攪拌後、プローブ法で測定

3) 温度25℃、相対湿度35%にて三洋電機製複写機 11022 で評価

4) 東京電色製リフレクト・メーター TC-6DS にて所謂黒べた(3.5cm × 3.5cm)部を測定

特開昭64-35457(10)

ステレン50重量部にカーボンブラック（「ダイアブラック」#52（三互化成工業製、揮発分0.8%、pH8.0、粒径27μ）5重量部を加え、バーオキサイド系重合開始剤を用いることなしに、ポールミルにて30分間混合して、カーボンブラックを単量体中に分散させた。

次に、このようにして得られた混合物に実施例1と同じエチレン-酢酸ビニル共重合体1重量部及び「スピロンブラックTRH」2.5重量部を加え、ポールミルにて5時間混合して、上記着電剤をステレン中に分散させた。

この後、得られた混合物に、第1表に示す単量体組成となるように、ステレン40重量部、2-エチルヘキシルアクリレート10重量部及びジビニルベンゼン0.3重量部を新たに加え、更に、オフセット防止剤としてのポリプロピレンツクスをそれぞれ適量加えた。

次いで、このようにして得られた単量体油相を実施例1と同様にして水中に分散させ、これを実施例1と同様にして重合させた。得られた重合体

粒子を遠心分離し、繰り返して水洗した後、減圧下に乾燥してトナーを得た。

単量体の重合率、得られた重合体の着電量、平均粒子径、及び複写性能を第1表に示す。

比較例2

実施例1において、着電剤剤の分散処理におけるポールミル処理時間を5時間とした以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。

単量体の重合率、得られた重合体の着電量、平均粒子径、及び複写性能を第1表に示す。

特許出願人 バンドー化学株式会社

代理人 弁理士 牧野 逸郎



手続補正書(自発)

昭和62年 9月24日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第191269号



2. 発明の名称

静電潜像現像用トナーの製造方法



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

名 称 バンドー化学株式会社

4. 代理人

住 所 大阪市西区新町1丁目8番3号

新町七福ビル



氏 名 弁理士 (7912) 牧野 逸郎

平 550 電話 (06) 531-4181

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

補正の内容

- (1) 明細書第27頁9行の「コーティグ」を「コーティング」と補正する。
- (2) 明細書第29頁15~16行の「及びラクリルバーオキサイド2重量部」を削除する。
- (3) 明細書第30頁14行の「更に、」の後に「アゾビスジメチルバレニトリル3重量部と」を加入する。
- (4) 明細書第30頁16行の「をそれぞれ」を「3重量部を」と補正する。

以上